

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001786

International filing date: 07 February 2005 (07.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-034873  
Filing date: 12 February 2004 (12.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/001786  
25.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 1 2 日  
Date of Application:

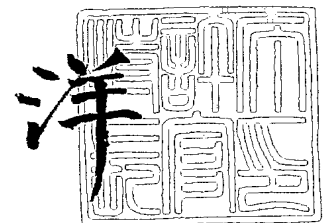
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 3 4 8 7 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 3 4 8 7 3 ]

出      願      人  
Applicant(s):            株式会社トクヤマ  
                             財団法人理工学振興会

2 0 0 5 年   2 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 0 2 9 1

【書類名】 特許願  
【整理番号】 TKP0402123  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 東京工業大学内  
    【氏名】 福山 博之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内  
    【氏名】 米田 武彦  
【特許出願人】  
    【代表出願人】  
    【識別番号】 000003182  
    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ  
    【代表者】 中原 茂明  
    【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ 知的財産  
                部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6  
【特許出願人】  
    【識別番号】 899000013  
    【氏名又は名称】 財団法人 理工学振興会  
    【代表者】 田中 郁三  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003584  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、該加熱工程で加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、該酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板の当該酸化物層の表面に金属層を形成するメタライズ工程を含むことを特徴とするメタライズ基板の製造方法。

**【請求項 2】**

前記加熱工程を、1 m<sup>3</sup> に酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中に行なうことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記メタライズ工程がメッキ処理を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載された方法により製造されるメタライズ基板。

**【請求項 5】**

金属又は半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属又は半金属と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されたセラミックス基板の当該酸化物層上に金属層が形成されたメタライズ基板において、前記酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々  $l$  (nm) 及び  $w$  (nm) としたときに、 $w$  が 20 nm 以上であり  $l$  が 500 nm 以上であり且つ  $w/l$  が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐のあるクラックが実質的に存在しないことを特徴とするメタライズ基板。

**【請求項 6】**

金属又は半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属又は半金属と同一の元素の酸化物からなる厚さ 0.1 ~ 100  $\mu$ m の酸化物層が形成されたセラミックス基板の当該酸化物層上に金属層が形成されたメタライズ基板において、前記酸化物層における前記非酸化物セラミックス基板との界面から少なくとも 20 nm の厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とするメタライズ基板。

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** メタライズ基板の製造方法及び該方法により得られるメタライズ基板。

**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、窒化アルミニウムや窒化珪素等の非酸化物セラミックス基板の表面にメタライズ層が形成されたメタライズ基板およびその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

窒化アルミニウムや窒化珪素等の非酸化物セラミックスは、高い熱伝導性或いは高い耐熱衝撃性等の優れた特徴を有しており、半導体素子搭載用のサブマウント、パワーモジュール用の基板等、各種電子回路基板材料として広く使用されている。

**【0 0 0 3】**

非酸化物セラミックス基板を電子回路用基板として使用する場合には、その表面に金属層を形成して電極や回路パターンを形成する必要がある。ところがアルミナ等の酸化物セラミックスとは異なり非酸化物セラミックスの金属に対する密着性は一般に低く、窒化物セラミックス基板の表面に金属層を形成する場合には、メタライズ手法に応じて両者の密着性を向上させるための工夫がなされている。

**【0 0 0 4】**

例えば、スputタリング法や蒸着法等により金属薄膜を形成する（所謂、薄膜形成法）場合には、窒化物セラミックスの表面にTi等の密着性の高い金属層を形成し、その上に白金や金といった高電導性金属からなる層を形成することが一般に行われている（特許文献1参照）。また、窒化物セラミックスの表面に銅板若しくは銅箔を直接接合する場合には、窒化物セラミックス基板の表面を酸化し、酸化物層を形成してから銅板若しくは銅箔を焼き付ける方法（DBC法）が採用されている（特許文献2参照）。さらに、金属成分を含むペーストを用いて基板表面に回路パターンを印刷し、これを焼成することにより回路パターンを形成する（所謂、厚膜形成法）場合には、窒化物セラミックスを酸化処理した後、その上にアルミナー酸化ケイ素蒸着層を形成し、さらにその上にペーストを施用する方法が提案されている（特許文献3参照）。

**【0 0 0 5】**

**【特許文献1】** 特許第2 5 6 3 8 0 9号明細書

**【特許文献2】** 特開平4-2 1 4 0 8 0号公報

**【特許文献3】** 特開平7-2 2 3 8 8 3号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 6】**

しかしながら、これら方法は、得られるメタライズ基板の金属層－基板間の密着強度或いはその密着耐久性の点で必ずしも満足の行くものではない。そこで、本発明は、より簡便な方法で且つ金属層－基板間の密着強度およびその密着耐久性が高い非酸化物セラミックスメタライズ基板を製造する方法を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0 0 0 7】**

本発明者等は、非酸化物セラミックス基板の表面に良好な酸化膜を形成することができれば酸化物系セラミックス基板で採用されているメタライズ技術を転用することができ、上記目的を達成することができるのではないかと考え、非酸化物セラミックスを酸化するときの条件と得られる酸化膜の性状について種々検討を行なった。その結果、非酸化物セラミックスを酸化処理するに際し、大気等の酸化性ガス雰囲気中で非酸化物セラミックスを昇温・加熱して行くという従来の酸化法で酸化膜を形成した場合には、酸化膜に比較的幅が広く枝分かれの多いクラックが数多く見られるのに対し、非酸化物セラミックスの酸化反応が開始される温度（反応開始温度）に達するまでは酸化性ガスを含まない雰囲気中で非酸化物セラミックスを加熱し、反応開始温度に達した時点ではじめて非酸化物セラミ

ックスと酸化性ガスとを接触させて酸化を行なった場合には、上記したような特徴的なクラックの発生が抑制されるという知見を得るに至った。そして、このようにして表面を酸化した非酸化物セラミックス基板について厚膜法により金属層を形成し、その密着強度を測定したところ、その強度は従来の酸化法で酸化物層を形成した基板を用いた場合よりも有意に高いことを確認し、本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

即ち、第一の本発明は、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、該加熱工程で加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、該酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板の当該酸化物層の表面に金属層を形成するメタライズ工程を含むことを特徴とするメタライズ基板の製造方法であり、第二の本発明は、上記本発明の製造方法により製造されるメタライズ基板である。

#### 【0009】

上記の方法で得られる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”においては、酸化物層の表面に「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部から直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l$  (nm) 及び $w$  (nm) としたときに、 $w$ が20 nm以上であり $l$ が500 nm以上であり且つ $w/l$ が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック（以下、特定クラックともいう。）」が、実質的に存在しない。また、通常、非酸化物セラミックスとしては金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とするセラミックスが用いられ、その表面に形成される酸化物層は当該金属又は半金属の酸化物である。したがって、上記本発明のメタライズ基板は、金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属又は半金属と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されたセラミックス基板の当該酸化物層上に金属層が形成されたメタライズ基板において、前記酸化物層の表面には、特定クラックが実質的に存在しないことを特徴とするメタライズ基板であるともいえる。該メタライズ基板においては、酸化物層に特定クラックが実質的に存在しないので、外力や熱サイクルによる応力が加わった場合でも、酸化層が破損することがなく金属を長期間安定に高い密着力を保って密着させることができる。

#### 【0010】

上記本発明のメタライズ基板の中でも、本発明の製造方法における加熱工程を、 $1\text{ m}^3$ に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5 mmol以下である雰囲気中で行なった場合に得られるものは、酸化物層における前記非酸化物セラミックス基板との界面近傍の領域に空隙が実質的に存在しないという特徴を有し、該酸化物層上に金属層を形成した場合における両者の密着強度やその耐久性が特に高いという特徴を有する。通常、この空隙が実質的に存在しない領域の厚さは、酸化物層の厚さが0.1～100  $\mu\text{m}$ のときには20 nm以上である。したがって、本発明は、金属又は半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属又は半金属と同一の元素の酸化物からなる厚さ0.1～100  $\mu\text{m}$ の酸化物層が形成されたセラミックス基板の当該酸化物層上に金属層が形成されたメタライズ基板において、前記酸化物層における前記非酸化物セラミックス基板との界面から少なくとも20 nmの厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とするメタライズ基板をも提供する。

#### 【0011】

従来法や本発明の製造方法の中でも上記条件を満足しない条件で酸化物層を形成した場合には、酸化物層における非酸化物セラミックス基板との界面近傍には多数の気泡が見られ、その酸化物層上にメタライズを施して剥離試験を行なうと、剥離モードは金属層－酸化物層間又は酸化物層－非酸化物セラミックス基板間となることが多いのに対し、上記条件を満足する本発明の製造方法で製造した場合には、非酸化物セラミックスとの界面近傍

の酸化物層の欠陥が少なくなり、非酸化物セラミックス基板と酸化物層との密着強度が高くなったため剥離モードは非酸化物セラミックス内（非酸化物セラミックスの内部破壊による剥離）が支配的となる。

【発明の効果】

【0012】

本発明のメタライズ基板ではメタライズ層の下地となる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”の酸化物層が非常に高品位であるため、メタライズ層と基板との密着性が非常に高い。また、酸化物系セラミックスにおけるメタライズ技術を適用することも可能である。そのため、従来の非酸化物系セラミックスメタライズ基板と比べて電子回路基板として使用したときの信頼性が大幅に向上する。また、本発明の製造方法によれば、このように優れた本発明のメタライズ基板を安定して効率よく製造することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の製造方法では、まず、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板（以下、単に被処理セラミックス基板ともいう）を当該非酸化物セラミックス（以下、単に被処理セラミックスともいう）の酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する（加熱工程）。

【0014】

加熱時の雰囲気大気等を酸素を多く含む雰囲気とする従来の酸化法では、昇温過程において酸素が窒化アルミニウム中に固溶し、基材温度が酸化反応の反応開始温度に達すると固溶していた酸素が一気に反応するため下地と酸化層との格子定数の違い等に起因する急激な応力発生によって酸化層に特定クラック、すなわち「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l$ （nm）及び $w$ （nm）としたときに、 $w$ が20nm以上であり $l$ が500nm以上であり且つ $w/l$ が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」の発生が避けられない。これに対し、本発明の方法では昇温中に問題となるような酸素の固溶は起こらず、基材の酸化反応は反応開始温度に達してから酸素の拡散律速で徐々に進行するので特定クラックが発生しない。なお、本発明の方法で酸化膜を形成した場合、形成される膜厚が厚くなるとクラックが発生することもあるが、このときに発生するクラックは、幅が小さく枝分かれも少ないものであり、その数（単位面積当たりのクラック数）も従来法と比べてはるかに少ない。

【0015】

このような作用機構の正当性は、以下に説明する窒化アルミニウムを酸素ガス雰囲気中で加熱して酸化したときの酸化挙動からも支持される。すなわち、図1は、窒化アルミニウムを酸素雰囲気中で75℃/分の昇温速度で加熱したときの反応率の経時変化を示したものであり、上段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に熱重量分析による反応率（%）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっており、下段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に示差熱分析により測定された発熱量を示すDTA（ $\Delta E/mV$ ）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっている。図1に示されるように、窒化アルミニウムを加熱していくと、室温から1100℃（1373K）までは、酸素を固溶するだけで、酸化は殆ど生じないが（I期）、温度が約1100℃に達すると、固溶していた酸素が一気に反応して $Al_2O_3$ （ $\alpha$ -アルミナ）に変化することにより、急激な重量の増加をもたらすと共に、大きな発熱が生じる（II期）。そして、このような急激な反応が収まるとその後の反応は緩やかに進行する（III期）。これに対し本発明の方法では、I期に相当する酸素の固溶過程がないため、II期の急激な反応が起こらず初めからIII期の穏やかな反応が起こる。なお、窒化アルミニウムに限らず、その他の窒化物セラミックスや炭化物セラミックス等の非酸化物系セラミックスもこのような酸化挙動を示す。

【0016】

本発明の方法においては、加熱工程における雰囲気（加熱時の雰囲気）を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気とすることにより加熱時の酸素の基板への固溶を防止でき、酸化時に上記特定クラックの発生を抑止することができるが、不活性ガス中に含まれる酸化性ガスの合計濃度が  $0.5 \text{ mmol/m}^3$  ( $0.00112 \text{ vol. \%}$ ) を超える場合には、酸化物層の非酸化物セラミックスとの界面近傍に空隙が形成されてしまう。非酸化物セラミックスと酸化物層との密着強度をより高くするという観点からは、加熱時の雰囲気中に含まれる酸化性ガス（特に酸素及び水蒸気）の合計濃度を  $0.1 \text{ mmol/m}^3$  以下、特に  $0.01 \text{ mmol/m}^3$  以下とするのが好適である。

#### 【0017】

ここで、酸化性ガスとは酸素ガス、水蒸気、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス等の非酸化物セラミックスを酸化する能力を有するガスを意味する。また、加熱時の雰囲気とは炉内の実際の雰囲気の意味し、昇温・加熱時に炉壁や被処理物となる非酸化物セラミックスから放出されるガスの影響が加味されたものである。例えば高純度不活性ガスを流通させて昇温・加熱する場合においても、予めデイーガス（degas）処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるので不活性ガス純度は低下し、加熱時の雰囲気ガスの組成は導入したガスの組成とは同じにはならない。この場合、加熱時の雰囲気ガスの組成は炉から流出したガスを分析することにより確認することができる。なお、本発明において、加熱開始してから被処理セラミックスの温度がさほど高くない間は雰囲気制御を厳密に行なう必要はないが、少なくとも被処理セラミックスの温度が  $100^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $200^\circ\text{C}$  以上となる加熱過程における雰囲気は、酸化性ガスの合計濃度、特に酸素分子と水分子との合計濃度が上記した範囲となるように管理する必要がある。

#### 【0018】

本発明において、基板材料となる非酸化物セラミックス（被処理セラミックス）としては、金属又は半金属の窒化物又は炭化物で融点若しくは分解温度が酸化開始温度以上のものであれば特に限定されず、公知の窒化物又は炭化物を使用することができる。本発明で好適に使用できる非酸化物セラミックスを具体的に例示すれば、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素等の窒化物セラミックス、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム等の炭化物セラミックスを挙げることができる。これらの中でも熱伝導率が高いという観点から、窒化アルミニウム又は窒化珪素を使用するのが好適である。また、その形状や大きさ等も広義の板状体であれば特に限定されず、板状体やこれを加工したもの、例えばスルーホールを形成したり切削加工を施したりしたもの等が使用できる。なお、本発明で使用する非酸化物セラミックス基板（被処理セラミックス基板）は、単結晶あるいは多結晶等の結晶性のもの、アモルファス、又は結晶相とアモルファス相が混在するもの、さらには焼結助剤および必要に応じて他の添加剤を添加して非酸化物セラミックス粉末を焼結した焼結体等が使用できるが、安価で入手も容易であるという理由から、被処理セラミックス基板としては、予め任意の所定の形状に成形された窒化アルミニウムあるいは窒化珪素の焼結体からなるものを使用するのが好適である。

#### 【0019】

たとえば、非酸化物セラミックス基板が窒化アルミニウム焼結体基板である場合には、窒化アルミニウム粉末にイットリア、カルシア、硝酸カルシウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。また、非酸化物セラミックスが窒化珪素焼結体基板である場合には、窒化粉末に酸化マグネシウム、酸化第二クロム、アルミナ、イットリア、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化珪素、ホウ素及び窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。

#### 【0020】

本発明において、加熱に先立ち被処理セラミックス基板表面を粗面化あるいは研磨するといった前処理を行うこともできる。粗面化処理としてはアルカリ性水溶液によるエッチ

ング、サンドブラスト等が挙げられる。また研磨処理としては砥粒を用いた研磨、電解インプロセスドレッシング研削法による研磨等を挙げることができる。また、形成される酸化物層を構成する酸化物（例えばアルミニウム酸化物や珪素酸化物）の焼結助剤となるような物質あるいはその前駆体物質を予め被処理セラミックスの表面に付着させておいてもよい。このような物質としては  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等を挙げることができる。

#### 【0021】

前記加熱工程において、被処理セラミックスを  $1\text{ m}^3$  に含まれる酸化性ガスの合計モル数が  $0.5\text{ mmol}$  以下である雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度以上の温度に加熱する場合、その方法は特に限定されないが、前記した様に炉内を高純度不活性ガスで置換しても予めディーガス (degas) 処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるため、通常は上記のような条件を満足することができない。このため、ディーガス (degas) 処理を行なった後に炉内を純度  $99.999\%$  以上、より好ましくは  $99.9999\%$  以上、最も好ましくは  $99.99995\%$  以上の高純度不活性ガスで十分に置換してから当該不活性ガスの流通下で加熱するか又は加熱時の炉内の圧力を常に  $100\text{ Pa}$  以下、好ましくは  $40\text{ Pa}$  以下、最も好ましくは  $20\text{ Pa}$  以下の圧力に保って加熱するのが好適である。ディーガス (degas) 処理の方法は、表面に吸着している、もしくは内部に吸収されているガスを脱離させることができる方法であれば特に限定されず、室温～ $100^\circ\text{C}$  の範囲で、ガスの脱離がなくなるまで減圧下で脱気するのが好適である。脱気時の減圧度 (炉内の圧力) は特に限定されないが、 $100\text{ Pa}$  以下、特に  $20\text{ Pa}$  以下であるのが好適であり、 $1\text{ Pa}$  以下とするのが最も好ましい。

#### 【0022】

なお、本発明の製法においては、被処理セラミックスの酸化が開始されるまでは被処理セラミックス中に酸化性ガス又は酸化性ガスに由来する酸素を実質的に拡散させないことが重要である。このためには酸化反応開始温度までは上記のような雰囲気中で加熱するのが好ましいが、少なくとも被処理セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度に加熱した場合には、系内 (炉内) に酸素ガスを導入しても昇温速度を制御することにより (実用的に制御可能な昇温速度の範囲、例えば  $10\sim80^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは  $30\sim50^\circ\text{C}/\text{分}$  で昇温しても) 問題となるような酸素の拡散を起さず、且つ被処理セラミックスに大きなダメージを与えることなく酸化反応開始温度まで昇温することが可能である。酸素を固溶させない条件下で加熱するときの最高到達温度が被処理セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度よりも低い温度である場合には、酸化物層の形成に悪影響を及ぼす酸素等の拡散を起すことなく被処理セラミックスを酸化開始温度に昇温するためには昇温速度を速くしなければならず、被処理セラミックスの大きさや形状によってはそのような速い昇温速度で昇温した場合には変形したりクラックが発生したりするという問題が生じる。用いる炉の性能や被処理セラミックスの大きさあるいは形状にもよるが、被処理セラミックスは前記雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より  $100^\circ\text{C}$  低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度に加熱するのが好適である。

#### 【0023】

ここで酸化開始温度とは、酸素ガス雰囲気下で被処理セラミックスを加熱した場合に急激な酸化反応が開始される温度を意味し、本発明では、反応圧力下において酸素雰囲気中で被処理セラミックスを  $1\sim100^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは  $75^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で加熱したときに被処理セラミックの酸化反応率が臨界的 (critical) に変化する温度をいう。該酸化開始温度は上記条件で被処理セラミックスを加熱する際の熱重量分析結果において急激な重量変化を開始する温度又は示差熱分析結果において急激な発熱を開始する温度として容易に特定することができる。例えば窒化アルミニウムの大気圧下における酸化開始温度は、図1に示される様に  $1100^\circ\text{C}$  である。

#### 【0024】

本発明の方法では、前記加熱工程に引き続き、該加熱工程で加熱された被処理セラミ

クス基板を酸素ガスと接触させた後、当該被処理セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して被処理セラミックス基板の表面を酸化して酸化物層を形成する（酸化工程）。

#### 【0025】

該酸化工程における被処理セラミックス基板と酸素ガスの接触は、雰囲気を酸素ガス又は酸素ガスを含むガス（以下酸化用ガスともいう。）とすることにより行なうことができる。このとき酸化用ガスとしては、得られる酸化物層に欠陥が少ないという観点から露点が $-50^{\circ}\text{C}$ 以下のガスを使用するのが好適であり、 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下の露点を有するものを使用するのが最も好ましい。たとえば、超高純度酸素ガス、超高純度酸素ガスを超高純度不活性ガスで希釈した混合ガス、脱水処理した空気等が好適に使用できる。酸化用ガス中の酸素ガス濃度は、酸化物層の形成速度に影響を与え、一般に酸素濃度が高いほど酸化物層の形成速度は速くなる。このため、効率の観点から酸化用ガスとしては酸素濃度が50 vol. %以上、特に99 vol. %以上のものを用いるのが好適である。

#### 【0026】

酸化工程においては、被処理物セラミックスを酸化開始温度以上の温度で酸化用ガスと接触させる必要があるが、酸化温度が高すぎる場合にはエネルギーコストが高くなるばかりでなく酸化物層の厚さの制御が困難となるので酸化開始温度より $500^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下、特に酸化開始温度より $300^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下とするのが好適である。また、酸化時間は、使用する酸化用ガスの酸素濃度、酸化温度及び得ようとする酸化物層の厚さに応じて適宜決定すればよい。例えば厚さ $1000\sim3000\text{ nm}$ の $\alpha$ -アルミナ層を有する窒化アルミニウムを得るためには、通常0.5～5時間酸化開始温度より高い温度で保持すればよい。なお、酸化工程で形成される酸化物層は被処理物セラミックスである非酸化物セラミックスの構成成分である金属又は半金属の酸化物からなるが、該酸化物層には被処理物セラミックスの種類に応じて窒素や炭素が固溶していてもよい。

上記酸化処理終了後は、酸化処理された非酸化物セラミックスを冷却して炉内から取り出せばよい。また、冷却時に非酸化物セラミックスや酸化物層が損傷しないように徐冷するのが好適である。

#### 【0027】

このような酸化工程により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、表面に形成される酸化物層には前記したような特定クラック、すなわち、「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l\text{ (nm)}$ 及び $w\text{ (nm)}$ としたときに、 $w$ が $20\text{ nm}$ 以上であり $l$ が $500\text{ nm}$ 以上であり且つ $w/l$ が $0.02$ 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」が実質的に存在しないという特徴も有する。

#### 【0028】

上記特定クラックについて図を用いて更に詳しく説明すると、例えば分岐を有するクラック1が図2に示される様な形状を有する場合、 $2a\sim2e$ が各クラックユニットとなる。そして各クラックユニットについて $l$ 、 $w$ 及び $w/l$ を求めたとき、 $w$ が $20\text{ nm}$ 以上であり $l$ が $500\text{ nm}$ 以上であり且つ $w/l$ が $0.02$ 以上、好ましくは $0.01$ 以上となるクラックユニットが1つでも存在する場合には、この分岐を有するクラック1は特定クラックとなる。また、 $w/l$ が $0.02$ 以上、好ましくは $0.01$ 以上のクラックユニットが全く存在しない場合にはその分岐を有するクラック1は特定クラックとはならない。このような特定クラックが存在しないことは酸化物層の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することにより確認することができる。なお、特定クラックが実質的に存在しないとは、一つの試料について任意の視野（半径 $30000\text{ nm}$ の視野）10箇所、好ましくは50箇所を観察したときに観察される特定クラックの数が、1視野当たりの平均で $0.2$ 以下、好ましくは $0.1$ 以下、最も好ましくは $0.05$ 以下であることを意味する。但し、下地の非酸化物セラミックスの形状を反映し、あるいは酸化膜の成長の仕方によって酸化膜の表面に凹凸ができることはしばしばあるが、このような場合に観測される凹

部はクラックではなく、本発明に言うクラックとは、酸化物層の少なくとも表層部を不連続に切断する割れを意味する。

#### 【0029】

また、加熱工程を、 $1\text{ m}^3$ に含まれる不活性ガスの合計モル数が $0.5\text{ mmol}$ 以下である雰囲気中で行なった場合、引き続き酸化工程で得られる酸化物層は、特定クラックが実質的に存在しないことに加えて、非酸化物セラミックスと酸化物層の界面近傍の酸化物層に空隙もしくは気泡が実質的に存在しない領域（以下、空隙非存在領域ともいう。）を有し、非酸化物セラミックス層と酸化物層との密着強度が非常に高いという特徴を有する。この空隙非存在領域は、界面からある厚さをもって酸化層の全面に広がる層状の領域であり、その厚さは酸化物層全体の層厚が $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の場合には、 $20\sim 100\text{ nm}$ の厚さである。ここで空隙もしくは気泡が実質的に存在しないとは、上記空隙非存在領域における空隙率（該領域の全体に占める空隙の体積の割合）が $5\%$ 以下、好ましくは $3\%$ 以下、特に好ましくは $1\%$ 以下であることを意味する。上記空隙非存在領域以外の酸化物層領域、特に表層近傍を除く領域には径が $50\sim 100\text{ nm}$ 程度の大きさの空隙が多く見られるのに対し、該空隙非存在領域ではそのような空隙が殆ど見られず、空隙があったとしてもその径が $5\text{ nm}$ 以下、好ましくは $1\text{ nm}$ 以下のものが殆どである。なお、酸化物層の表層部分については、酸化物層の厚さが厚くなると、空隙が減少し、その径が大きくなる傾向が見られる。

#### 【0030】

空隙非存在領域の存在は、試料の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）観察することにより確認することができる。この場合、空隙は、TEM写真において白いもしくは薄い灰色のゆがんだ楕円状（場合によっては多角形の形状に見えることもある）の模様として観察されるが、観察試料の厚さが不均一である場合には判別が困難である。このため、TEM観察を行なう場合の試料の厚さは $50\sim 100\text{ nm}$ の範囲で均一な厚さとする必要がある。このような試料の作成は、次のようにして行なうことができる。すなわち、TEM観察用の試料作製に広く用いられている集束イオンビーム（FIB）装置において、加速したガリウムイオンで試料の研削を行い、試料表面から見て横幅 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、縦 $50\sim 100\text{ nm}$ の領域を残すように周囲を研削する。研削領域の確認は、ガリウムイオンを照射した際に試料から発生する二次電子を検出して像を取得する走査型イオン顕微鏡（SIM）により可能である。一般的にSIMはFIB装置に付随しており、このSIM観察によって正確に研削領域を確認することができ、TEM観察を行なう場合の試料の厚さを $50\sim 100\text{ nm}$ の範囲で均一な厚さとすることが可能になる。

#### 【0031】

本発明の方法では、前記酸化工程に続いて該工程で得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板の酸化物層表面に金属層を形成する（メタライズ工程）。メタライズ方法としては、薄膜形成法、厚膜形成法、DBC法、活性金属ろう付け法等の公知のメタライズ方法が制限無く採用できる。また、これらメタライズ方法は、基板として本発明の酸化工程で酸化処理された非酸化物セラミックスを使用する他は、従来の方法と特に変わるところは無く、従来の技術がそのまま適用できる。以下、これらメタライズ法について説明する。

薄膜法とは蒸着法、スパッタリング法、CVD等気相メタライズ法、無電解メッキ法、電気メッキ法等の湿式メタライズ法およびこれらの組合せにより基板表面に金属薄膜層を形成する方法であり、気相メタライズ法ではどのような種類の金属でもメタライズが可能である。金属層を多層構造とする場合には、セラミックス基板と接する金属（最下層の金属）は、反応性が高く密着力の高い4族（IVa族）のTi、Zr及び6族（VIa族）のCr、Mo、Wからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属とするのが好適である。また上層の金属は電気伝導率が高く、また熱膨張係数の差を吸収しやすい延展性のあるCu、Au、Ag等の金属とするのが好適である。また、最下層と上層との間には、Pt、Ni等のその他金属の層を設けてもよい。さらに、膜厚が不足する場合には、メッキ法により厚みを増すことも可能である。非酸化物セラミックスには水やアルカリ水溶液等の薬

液に対して不安定なものも存在し、メッキ法を適用する場合に制約を受けることが多いが、本発明のメタライズ基板では非酸化物セラミックス基板の表面は良好な酸化物層で覆われているので、特に制約を受けることなくメッキ法を適用することができる。

#### 【0032】

厚膜法とは、セラミックス基板上に金属ペーストを用いてスクリーン印刷等により導体パターン（配線回路）や抵抗体などを印刷し、焼成して電子回路を形成する方法である。ここで、金属ペーストとは、金属粉末に必要に応じてガラス質系、酸化物系（ケミカルボンド系）又は混合系（ミックスボンド系）のガラスフリットや熱膨張係数を制御するためのセラミックス粉末等を加え、更にこれに有機溶剤等を加えて混練しペーストとしたものであり、本発明では公知の金属ペーストが特に制限無く使用できる。また、厚膜法とは若干異なるが、本発明のメタライズ工程として、スルーホール（当該スルーホールの表面には酸化工程で酸化物層が形成されている）を有する基板の当該スルーホールに金属ペーストを充填しビアホールを形成する所謂ポストファイヤーを適用することもできる。非酸化物系セラミックス基板における厚膜法やポストファイヤー法では専用の金属ペーストを使用するのが一般的であるが、本発明のメタライズ工程においてはアルミナ等の酸化物セラミックス基板用の金属ペーストを使用しても高い密着力が得られる。なお、厚膜法を適用する場合においてもメッキ法を組み合わせることができる。従来の非酸化物セラミックス基板のメタライズにおいては、メタライズ法としてメッキ法以外の薄膜法とメッキ法との組合せ又は厚膜法とメッキ法との組合せを採用した場合、メッキ処理（特に無電解メッキ）を施すことにより金属層の接合強度がメッキ処理前に比べて低下するという問題があるが、本発明の方法では、このような問題が起こり難い。このような効果が得られるという観点から、本発明の方法におけるメタライズ法としてはメッキ処理工程を含むメタライズ法、特にメッキ法以外の薄膜法とメッキ法との組合せ又は厚膜法とメッキ法との組合せ、更にはメッキ法以外の薄膜法と無電解メッキ法との組合せ又は厚膜法と無電解メッキ法との組合せからなるメタライズ法を採用するのが好適である。

#### 【0033】

DBC（Direct Bond Copper）法とは、微量の酸素を含有する銅（板又は箔）をセラミックス基板上に接触させ、窒素雰囲気下で加熱することにより銅とセラミックス基板とを接合させる方法である。該方法では加熱によって生成する液相成分（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）と濡れやすい材料、例えばアルミナのような酸化物セラミックスの場合には良好な接合が得られるが、窒化アルミニウムなど非酸化物セラミックスの場合には $\text{Cu}_2\text{O}$ と濡れにくいために、予め表面を酸化処理するなどして濡れやすくしておく必要がある。したがって、本発明のメタライズ方法においてDBC法が適用できるのは勿論であり、本発明の酸化工程で形成される酸化物層は前記したような特徴があるため、酸化処理として従来法を採用した場合と比べてDBC法による接合機構が理想的に実現される。このため、接合強度や接合耐久性が従来品と比べて向上する。

#### 【0034】

一方“活性金属ろう付け法”とは、セラミックス基板の表面に活性金属ろう材を印刷塗布してCuやAl等の金属を積層し、真空中又は不活性ガス中で加熱することにより接合する方法である。ろう材としてはAg-Cu-Ti系、Cu-Sn-Ti系、Ni-Ti系、アルミニウム合金系などがあるが、特にAg-Cu-Ti系が最も多く用いられる。また、この方法はほとんどのセラミックスに対して適用可能であるので、表面酸化処理された窒化アルミニウム基板に対しても勿論有効である。特に本発明の酸化工程で形成される酸化物層は前記したような特徴があるため、従来法を採用した場合と比べてさらに理想的である。このため、接合強度や接合耐久性が従来品と比べて向上する。

#### 【0035】

本発明の方法においては、メタライズ工程後必要に応じてエッチングやリソグラフィー法における各種工程等の後処理を施すこともできる。

#### 【0036】

本発明の方法で製造される本発明のメタライズ基板が、(i)基板とメタライズ層（金属

層)の接合強度に優れ、(ii)基板とメタライズ層(金属層)の接合強度の耐久性に優れ、且つ(iii)メタライズに際し、メッキ法を適用しても基板が損傷せず、またメタライズ層の接着力が低下しないという優れた特徴を有するものであることは、以下に示す実施例と比較例との対比から明らかである。

#### 実施例 1 及び 2

##### 1. “表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”の製造

長さ 50.8 mm、幅 50.8 mm、厚さ 0.635 mm の板状で、表面粗さ  $R_a$  が  $0.05 \mu\text{m}$  以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製 SH15)を内径 75 mm、長さ 1100 mm のムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉(株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型)内に導入し、炉内をロータリー真空ポンプにて 50 Pa 以下に減圧した後、窒素ガス(純度 99.999%、露点  $-70^\circ\text{C}$ )で復圧置換し、流速 2 (1/分)の窒素流通下で 1200°C まで昇温した(昇温速度:  $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ )。基板付近温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス(純度 99.999%、露点  $-80^\circ\text{C}$ )を流速 1 (1/分)で流通させ、そのまま 1 時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度  $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ )、表面酸化窒化アルミニウム基板(試料 1)を得た(実施例 1)。

#### 【0037】

なお、上記製造過程において昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフ GC-8A、検出器: TCD、カラム: ジーエルサイエンス株式会社製 SUS  $\phi \times 2\text{m}$ 、充填剤モレキュラーシーブ 13X-60/80)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから 10 分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

#### 【0038】

また、酸化工程の保持時間を 10 時間に変更する以外は全て上記と同じ条件で酸化して表面酸化窒化アルミニウム基板(試料 2)を得た(実施例 2)。

#### 【0039】

##### 2. 基板の評価

前記製造例で得られた試料 1 及び 2 の一部を分析用試料とし、それらの酸化物層について、XRD 分析、SEM による表面観察、TEM による断面観察及び耐アルカリ性試験を行った。これらの分析の具体的方法及び結果を以下に示す。

#### 【0040】

##### (1) XRD による反応生成物の同定

該試料について X 線回折装置(理学電機株式会社製 X 線回折装置 RINT1200)を用いて XRD 測定を行ったところ、その回折パターンからいずれの試料の酸化物層とも  $\alpha$ -アルミナであることが確認された。なお測定は、入射 X 線 Cu-K $\alpha$  線、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、受光スリット 0.15 mm、モノクロ受光スリット 0.60 mm で行った。

#### 【0041】

##### (2) SEM による表面観察

該試料をダイヤモンドカッターにて 5 mm  $\times$  5 mm に切断した後、酸化面を上にして観察用試料台にカーボンテープを用いて固定した。これをイオンスパッタリング装置(日本電子株式会社製マグネトロンスパッタリング装置 JUC-5000)を用いて Pt コーティングし、FE-SEM(日本電子株式会社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡 JSM-6400)にて該試料表面の観察を行った。観察は加速電圧 15 kV、プローブ電流  $5 \times 10^{-11}$  A、エミッション電流 8  $\mu\text{A}$ 、倍率 10,000 倍で行い、任意の視野を 50 視野観察し写真撮影した。試料 1 及び 2 の典型的な写真をそれぞれ図 3 及び図 5 に、そのイラストをそれぞれ図 4 及び図 6 に示す。図 3 及び図 5 に示される様に、酸化物層

の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった(残りの視野についても同様であった)。なお、試料の破断面のSEM観察により酸化物層の厚さを求めたところ、その平均厚さは試料1が900nmであり、試料2が3600nmであった。

#### 【0042】

##### (3) TEMによる酸化物層の断面観察

FEI社製電界放射型透過型電子顕微鏡(TECNAI F20)にて、加速電圧200kV、スポットサイズ1、Gun Lens 1、対物絞り100 $\mu$ mで観察した。観察倍率は50,000倍にて酸化物層と窒化物セラミックの界面付近の観察を行い、同箇所を写真撮影した。試料1及び2の典型的な写真をそれぞれ図7及び図9に、そのイラストをそれぞれ図8及び図10に示す。図7及び図9に示される様に、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ48nmの「気泡が実質的に存在しない領域(層)」が確認された。なお、試料の作成は以下に示す方法で行なった。

#### 【0043】

即ち、株式会社ディスコ製ダイシング装置(DAD320)を用いて試料を試料表面から見て横1mm、縦50 $\mu$ mの直方体の形状に切断し、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製集束イオンビーム装置(SMI2200)にて、断面観察のための加工を行った。加速電圧は全て30kVで行った。走査型イオン顕微鏡(SIM)で直方体状の試料表面を観察しながら、縦50 $\mu$ mを70nmになるまで周囲を研削した。研削する横幅は任意であるが、今回は20 $\mu$ mとした。研削する深さは、試料断面のSIM観察で酸化物層全体と窒化物セラミックの一部(約1 $\mu$ m)が観察できる深さに設定した。

#### 【0044】

##### (4) 耐アルカリ性試験

前記試料1及び2とそれぞれ同様に作成した試料を酸化層の一部が露出するようにフッ素樹脂製のシールテープで覆い(露出面積 $S = 3\text{mm} \times 5\text{mm} = 15\text{mm}^2 = 1.5 \times 10^{-5}\text{m}^2$ )、露出部以外は液に触れないようにして30℃の5%水酸化ナトリウム水溶液に5時間浸漬し、浸漬前後の乾燥重量を測定したところ、試料1に相当する試料の浸漬前の乾燥重量 $W_b$ は166.5(mg)であり、浸漬後の乾燥重量 $W_a$ は166.2(mg)であった。これらの値に基づいて計算される“浸漬による単位面積当たりの乾燥重量の減少量”(単に重量減少ともいう)は10( $\text{g}/\text{m}^2$ )であった。また、試料2に相当する試料の重量減少は20( $\text{g}/\text{m}^2$ )であった。なお、参照実験として表面酸化処理を施していない窒化アルミニウム基板について同様の試験を行なったところ、重量減少は113( $\text{g}/\text{m}^2$ )であった。

#### 【0045】

##### 3. メタライズ基板の製造

得られた試料1及び2を超音波工業株式会社製超音波洗浄器(トランスデューサー:M T-154P06EEA、発振器:ME-154A601AA20)を用い、アセトン中で10分間洗浄した後、日化精工株式会社製蒸気洗浄器LABOCLEAN LC-200を用い、塩化メチレン蒸気中で5分間乾燥した。その後、試料1及び2の表面に特開2000-138010号公報の実施例1に示される方法と同様の方法で調製した銅ペーストを、マイクロテック株式会社製スクリーン印刷機MT-320TVCにて長さ2mm、幅2mmの形状に40 $\mu$ mの厚さに印刷した。これをエスベック株式会社製クリーンオーブンPVC-210にて170℃で20分間乾燥した後、光洋リンドバーク株式会社製小型コンベア炉810-IIにて窒素雰囲気下、900℃で15分間焼成して本発明の銅厚膜メタライズ窒化アルミニウム基板を得た。

#### 【0046】

##### 4. メタライズ基板の評価

##### (1) 初期密着強度

上記の方法で得られたメタライズ基板のメタライズ部にPb60-Sn40共晶半田を

のせ、250℃に加熱したホットプレート上でφ1.1mmのネイルヘッドピンを接着し、室温まで冷却した。これを株式会社東洋精機製万能強度試験機STROGRAPH-M1にて垂直に引っ張り、基板とネイルヘッドピンが剥離した時の強度（以下、プル強度という）を各5点測定したところ、その平均値は実施例1で132MPa、実施例2で117MPaであった。さらにどの部分で剥離が起こったかを判定（以下、剥離モード判定という）するためにオリンパス株式会社製実体顕微鏡SZ40を用い、倍率40倍で剥離面を観察したところ、試料1では窒化アルミニウム内部破壊モードが大勢を占め、残りは窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モードであった。試料2では窒化アルミニウム内部破壊モード又は窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モードであった。

#### 【0047】

また、別途同様にして作成したメタライズ基板の銅層上に1μmのNi/P層を無電解メッキにより形成し、同様にして剥離試験を行なったところ、そのプル強度（5点平均）は試料1に相当する基板を用いた場合は125MPaであり、試料2に相当する基板を用いた場合は88MPaであった。

#### 【0048】

##### （2）密着耐久性

同様にして得たメタライズ基板をエスベック株式会社製の耐熱衝撃性試験機TSV-40Sにて-50℃～125℃～-50℃（暴露時間：10分）のサイクルを1サイクルとする試験（以下、ヒートサイクル試験という）を1000サイクル行った。その後、プル強度を各5点測定したところ、その平均値は実施例1で130MPa、実施例2で111MPaであった。さらに剥離モード判定を行ったところ、いずれの実施例においても窒化アルミニウム内部破壊モード又は窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モードであった。

#### 【0049】

##### 実施例3

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.05μm以下である窒化アルミニウム基板（株式会社トクヤマ製SH15）を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉（株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型）内に導入し、流速2（1/分）の窒素ガス（純度99.99995%、露点-80℃）、窒素流通下で1200℃まで昇温した（昇温速度：3.3℃/分）。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス（純度99.999%、露点-80℃）を流速1（1/分）で流通させ、そのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た（降温速度3.3℃/分）。

#### 【0050】

昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ（島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A）に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時には窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、基板温度が300℃に達したときに排出されたガス中の酸素及び水の量を定量したところ酸素及び水の濃度は、酸素が1.2mmol/m<sup>3</sup>（0.0027vol.%）であり、水が1.0mmol/m<sup>3</sup>（0.0022vol.%）であった。両方の和が0.5mmol/m<sup>3</sup>を超えたことで酸化物層の下地との界面近傍に気泡（若しくは空隙）が発生したものと考えられる。また、酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

#### 【0051】

得られた表面酸化窒化アルミニウム基板（試料）について、実施例1及び2と同様にX線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンからいずれの試料の酸化物層とも

$\alpha$ -アルミナであることが確認された。また試料表面SEM観察を行ったところ、特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、酸化物層全体にわたり空隙若しくは気泡が存在することが確認された。実施例1及び2の銅厚膜メタライズ工程と同様にしてメタライズ基板を作製し、初期密着強度を測定したところ、プル強度（5点平均値）は98MPaであり、剥離モードは窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モードが大勢を占め、残りは窒化アルミニウム内部破壊モードであった。またヒートサイクル試験後のプル強度（5点平均値）は92MPaであり、剥離モードは窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モード又は窒化アルミニウム内部破壊モードであった。

#### 【0052】

##### 比較例1及び2

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.5 $\mu$ m以下である窒化アルミニウム基板（株式会社トクヤマSH30）を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉（株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型）内に導入し、流速2（1/分）の大気流通下で1200℃まで昇温した（昇温速度：3.3℃/分）。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してからそのまま0.5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し（降温速度3.3℃/分）、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た（比較例1）。また、保持温度を1300℃、保持時間を10時間に変更する以外は全て比較例1と同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム素材を得た（比較例2）。

#### 【0053】

得られた表面酸化窒化アルミニウム基板について、実施例1及び2と同様にX線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンからいずれの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また酸化物層の平均厚さは、比較例1が1500nmであり、比較例2が18000nmであった。SEM観察による比較例1及び2の典型的な写真をそれぞれ図11及び13に、そのイラストを図12及び14に示す。図11及び13に示される様に、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックが観察された。因みにSEM写真に基づいて各試料の酸化物層表面に存在するクラックについて最も大きな $w/l$ を示すクラックユニットにおける $w$ 、 $l$ 及び $w/l$ は、比較例1の試料では $w=120$ nm、 $l=880$ nm、 $w/l=0.14$ であり、比較例2の試料では $w=140$ nm、 $l=760$ nm、 $w/l=0.18$ であった。また、任意の視野（半径30000nmの視野）50箇所について同様の観察をしたところ、比較例1については合計35個、比較例2については合計38個の特定クラックが観測された。また、TEM観察による比較例1及び2の典型的な写真をそれぞれ図15及び17に、そのイラストを図16及び18に示す。図15及び17に示される様に、何れの酸化物層にも楕円状の気泡（若しくは空隙）が観測された。そして、実施例1及び2とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。さらに、比較例1における耐アルカリ性試験の重量減少は82（g/m<sup>2</sup>）であった。

#### 【0054】

次に実施例1及び2の銅厚膜メタライズ工程と同様にしてメタライズ基板を得、得られたメタライズ基板の初期密着強度を測定した。その結果、プル強度（5点平均値）は、比較例1が62MPa、比較例2が47MPaであった。また、剥離モードは、比較例1では厚膜-基板間剥離モードが大勢を占め、残りは厚膜-基板間及び半田-厚膜間剥離の混在モード、比較例2ではアルミナ内部破壊モード又は厚膜-基板間剥離モードであった。また、比較例1について実施例1と同様に銅メタライズ層上に1 $\mu$ mのNi/P層を無電解メッキにより形成して密着強度を測定したところ、プル強度（5点平均）は50MPaであった。なお、参考までに、酸化処理を施さない窒化アルミニウム基板について同様にメタライズし、剥離試験を行ったところ、銅層のみからなるメタライズ層の初期プル強度（5点平均）は57MPaであり、無電解メッキ後のプル強度（5点平均）は40MPaであっ

た。

【0055】

さらに、実施例 1 及び 2 と同様にしてヒートサイクル試験を行ったところ、プル強度（5 点平均値）は、比較例 1 が 52 MPa であり、比較例 2 が 36 MPa であった。なお、剥離モードは、比較例 1 では全て厚膜－基板間剥離モードあり、比較例 2 ではアルミナ内部破壊モード又は厚膜－基板間剥離モードであった。実施例 1～3 及び比較例 1～2 の結果を表 1 にまとめて示す。

【0056】

【表 1】

	試料 番号	初期密着強度		剥離モード判定	ヒートサイクル試験後密着強度		剥離モード判定
		(MPa)	平均値		(MPa)	平均値	
実施例 1	1	141	132	AIN 内部破壊	122	130	AIN 内部破壊
	2	127		AIN 内部破壊	138		AIN 内部破壊
	3	133		AIN 内部破壊	128		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間
	4	138		AIN 内部破壊	126		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間
	5	122		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間	135		AIN 内部破壊
実施例 2	1	117	117	AIN 内部破壊	121	111	AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間
	2	105		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間	114		AIN 内部破壊
	3	128		AIN 内部破壊	109		AIN 内部破壊
	4	120		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間	113		AIN 内部破壊
	5	116		AIN 内部破壊	107		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間
実施例 3	1	97	98	AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間	82	92	AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間
	2	110		AIN 内部破壊	96		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間
	3	102		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間	88		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間
	4	89		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間	101		AIN 内部破壊
	5	94		AIN 内部破壊／はんだ－はんだ間	95		AIN 内部破壊
比較例 1	1	68	62	厚膜－基板間	43	52	厚膜－基板間
	2	70		厚膜－基板間／はんだ－厚膜間	55		厚膜－基板間
	3	58		厚膜－基板間	61		厚膜－基板間
	4	66		厚膜－基板間	44		厚膜－基板間
	5	50		厚膜－基板間	56		厚膜－基板間
比較例 2	1	45	47	アルミナ内部破壊	28	36	厚膜－基板間
	2	46		厚膜－基板間	37		厚膜－基板間
	3	58		アルミナ内部破壊	33		アルミナ内部破壊
	4	40		アルミナ内部破壊	37		厚膜－基板間
	5	48		厚膜－基板間	43		アルミナ内部破壊

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図 1】本図は、酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウム基板を加熱したときの反応率及び DTA の変化パターンを示すグラフである。

【図 2】本図は、特定クラックを説明するための図である。

【図 3】本図は、実施例 1 の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面の SEM 写真である。

【図 4】本図は、図 3 の SEM 写真のスケッチである。

【図 5】本図は、実施例 2 の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面の SEM 写真である。

【図 6】本図は、図 5 の SEM 写真のスケッチである。

【図 7】本図は、実施例 1 の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面の TEM 写真である。

【図 8】本図は、図 7 の TEM 写真のスケッチである。

【図 9】本図は、実施例 2 の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面の TEM 写真である。

【図 10】本図は、図 9 の TEM 写真のスケッチである。

【図 11】本図は、比較例 1 の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アル

ミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

【図12】本図は、図11のSEM写真のスケッチである。

【図13】本図は、比較例2の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

【図14】本図は、図13のSEM写真のスケッチである。

【図15】本図は、比較例1の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

【図16】本図は、図15のTEM写真のスケッチである。

【図17】本図は、比較例2の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

【図18】本図は、図17のTEM写真のスケッチである。

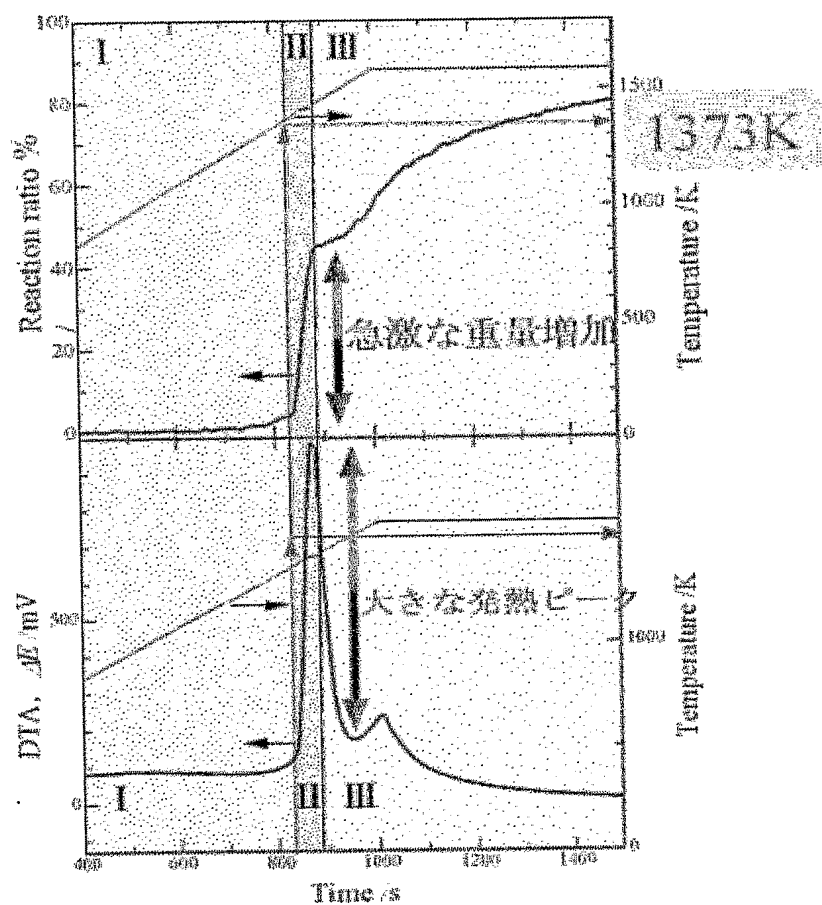
【符号の説明】

【0058】

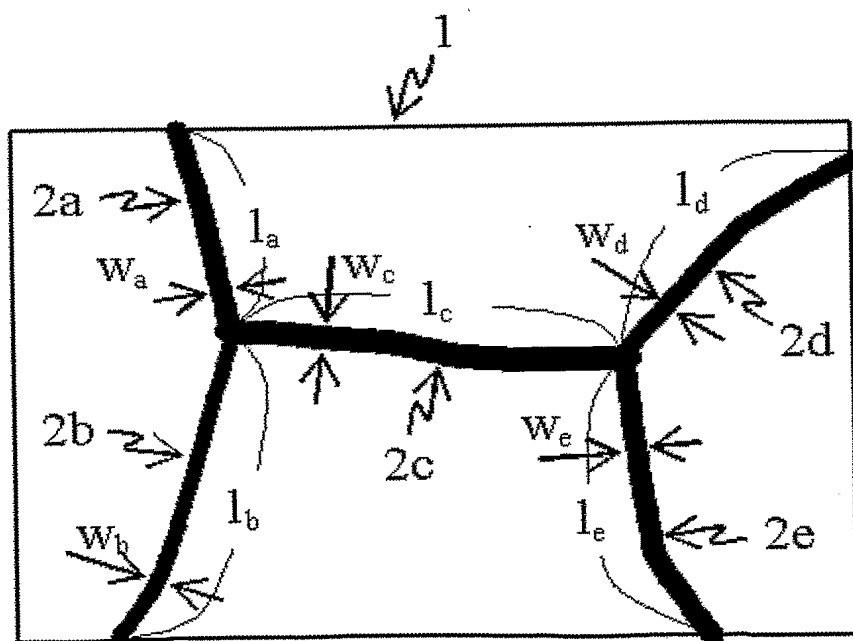
- 1・・・分岐を有するクラック
- 2a～2e・・・クラックユニット
- 1a～1e・・・各クラックユニットの長さ
- wa～we・・・各クラックユニットの最大幅

【書類名】 図面

【図 1】



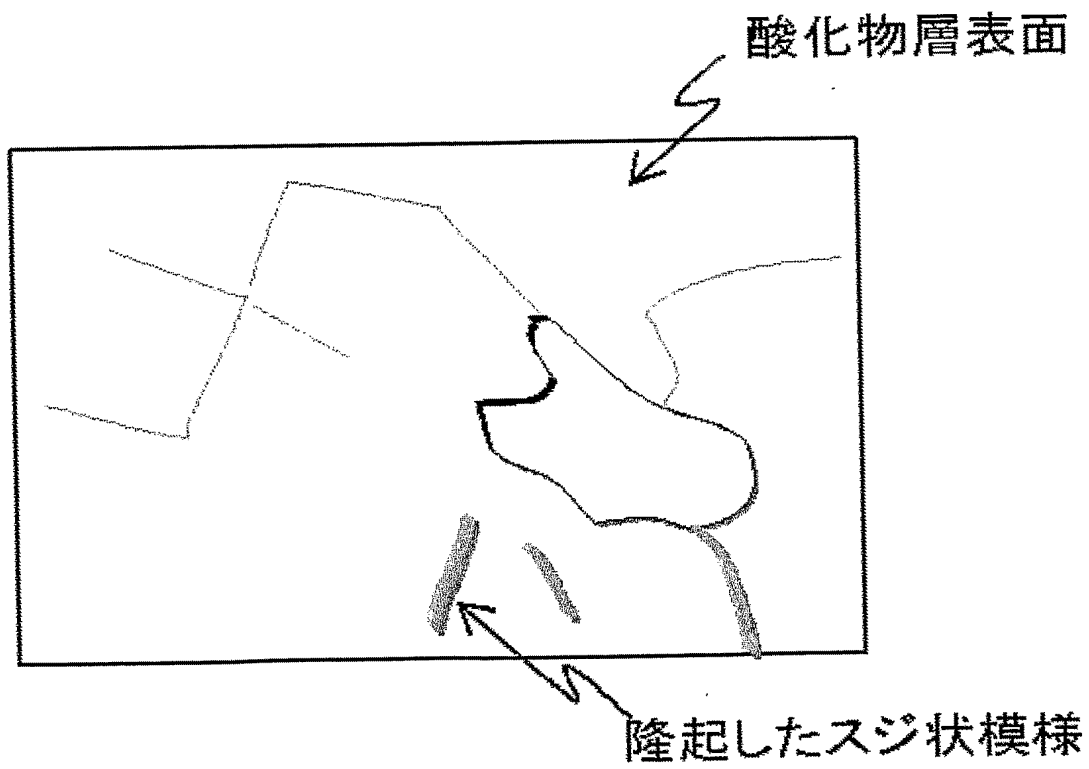
【図 2】



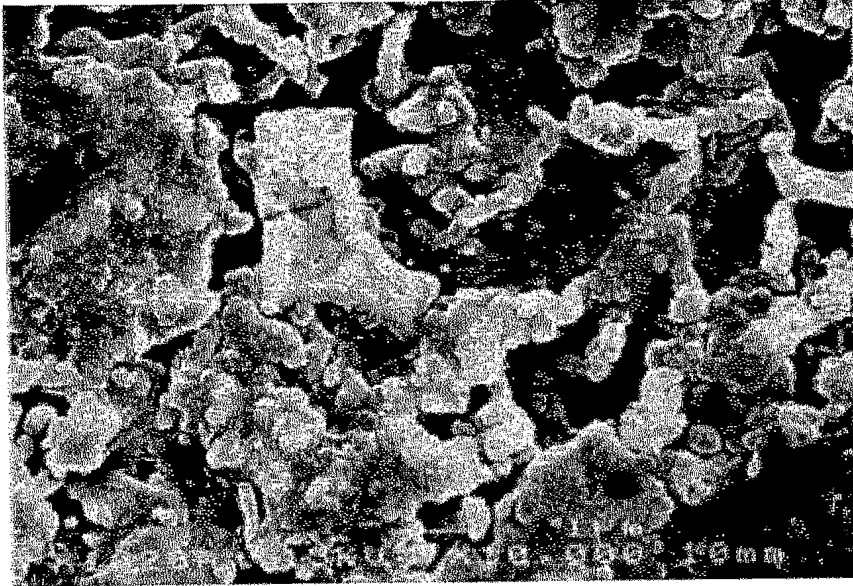
【図 3】



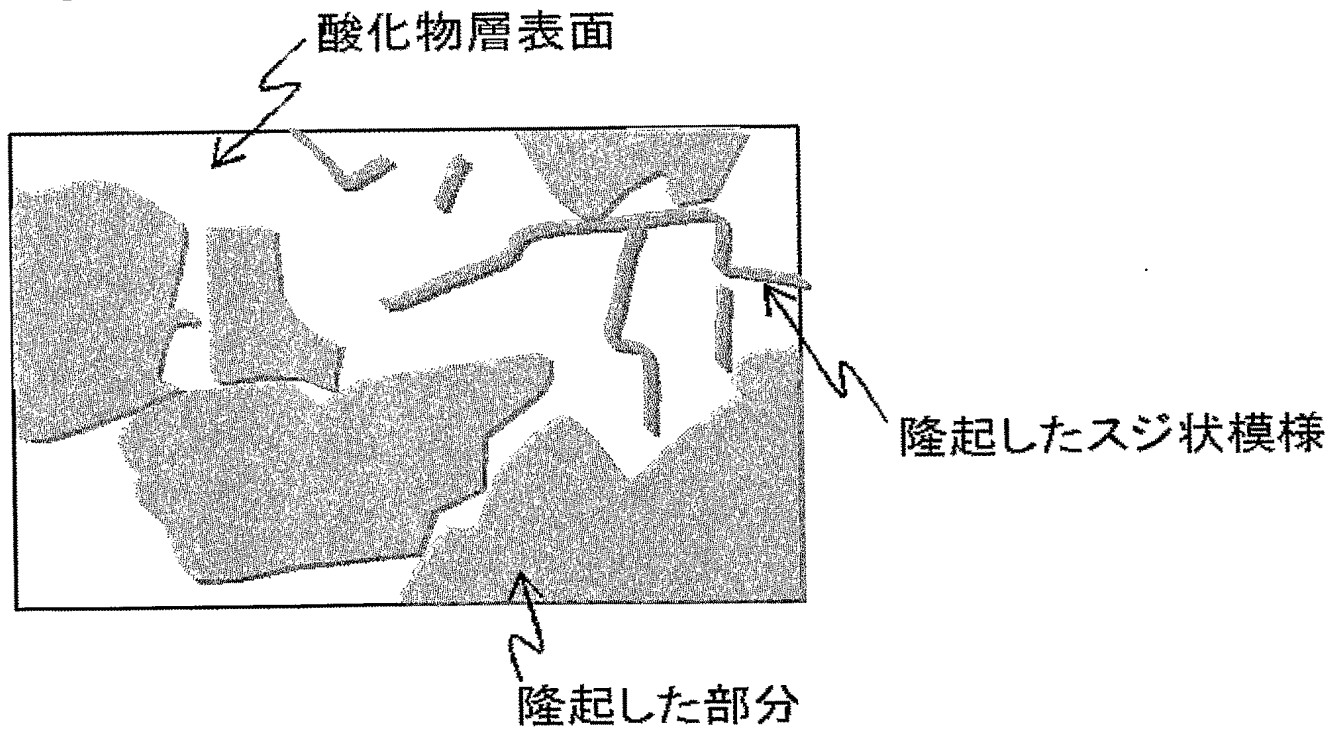
【図 4】



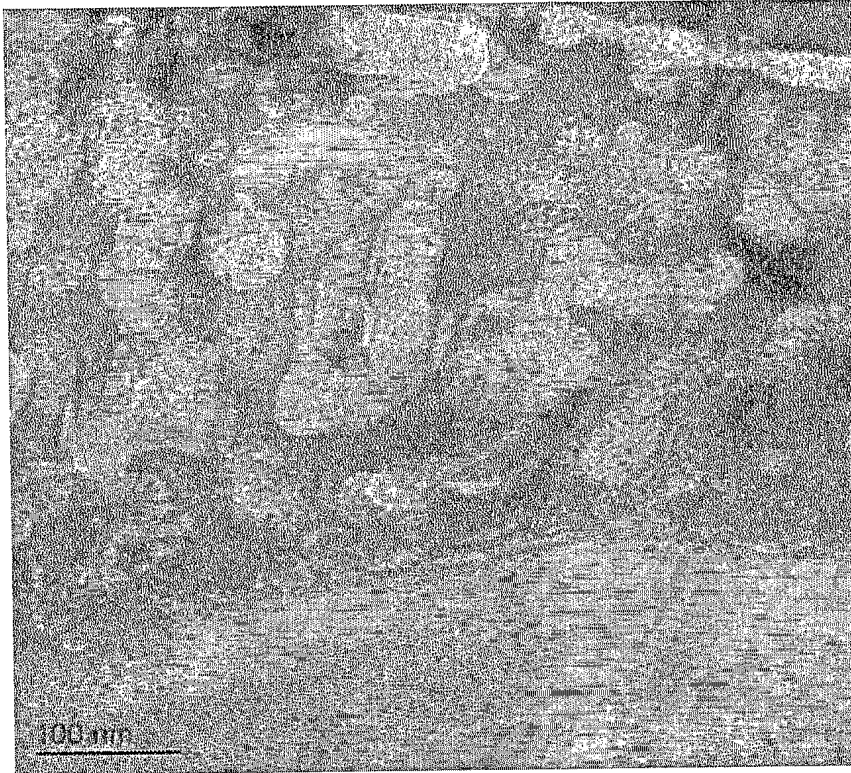
【図 5】



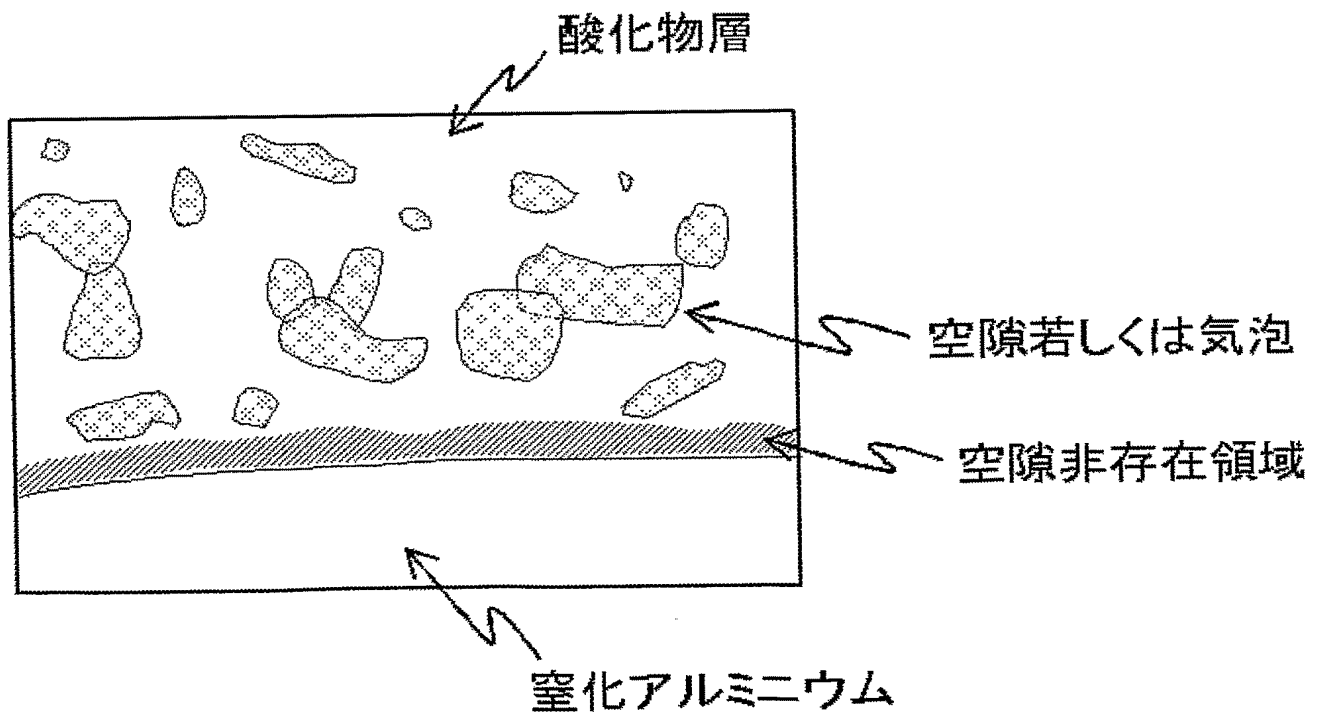
【図 6】



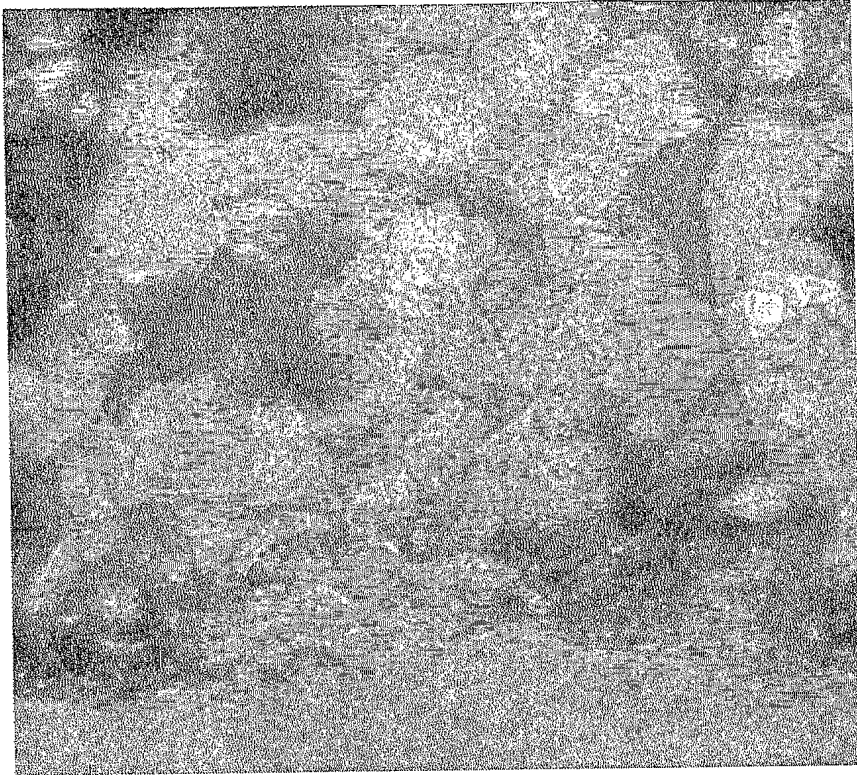
【図 7】



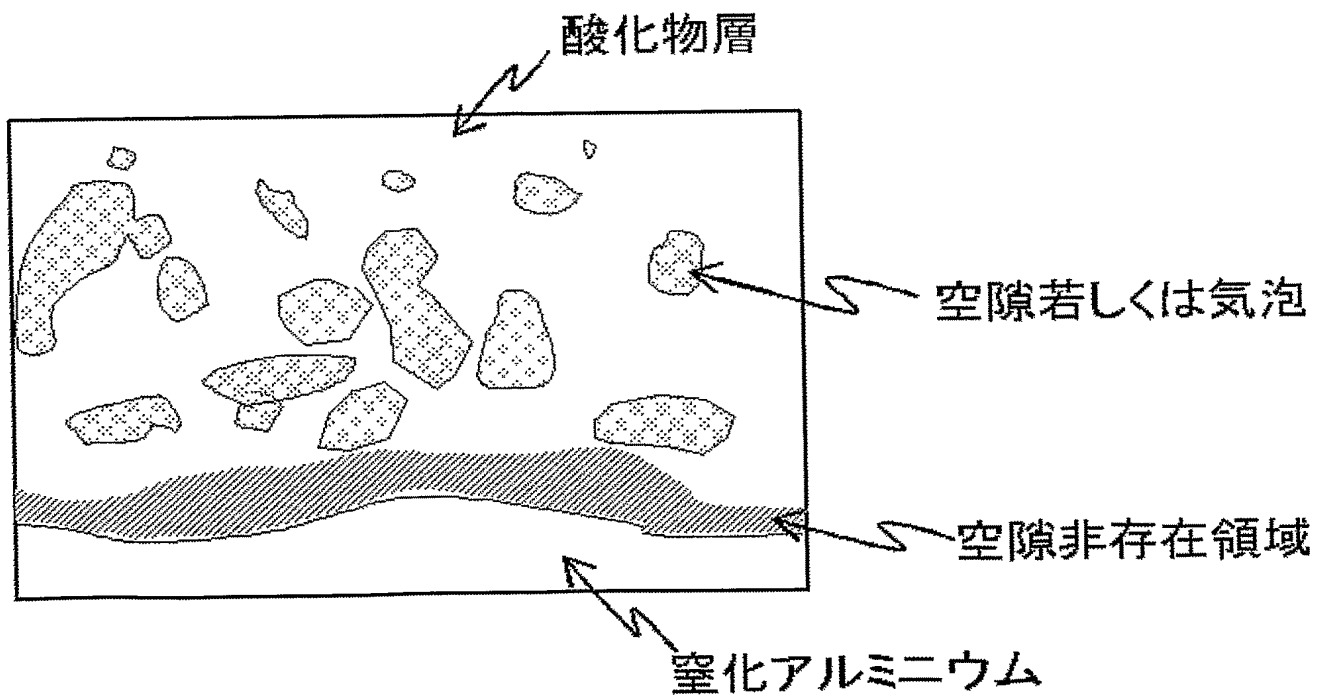
【図 8】



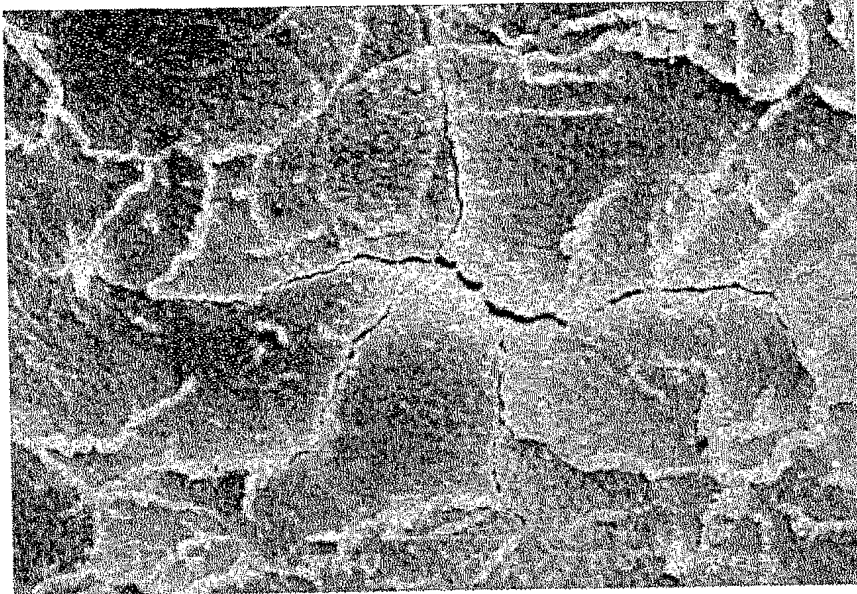
【図 9】



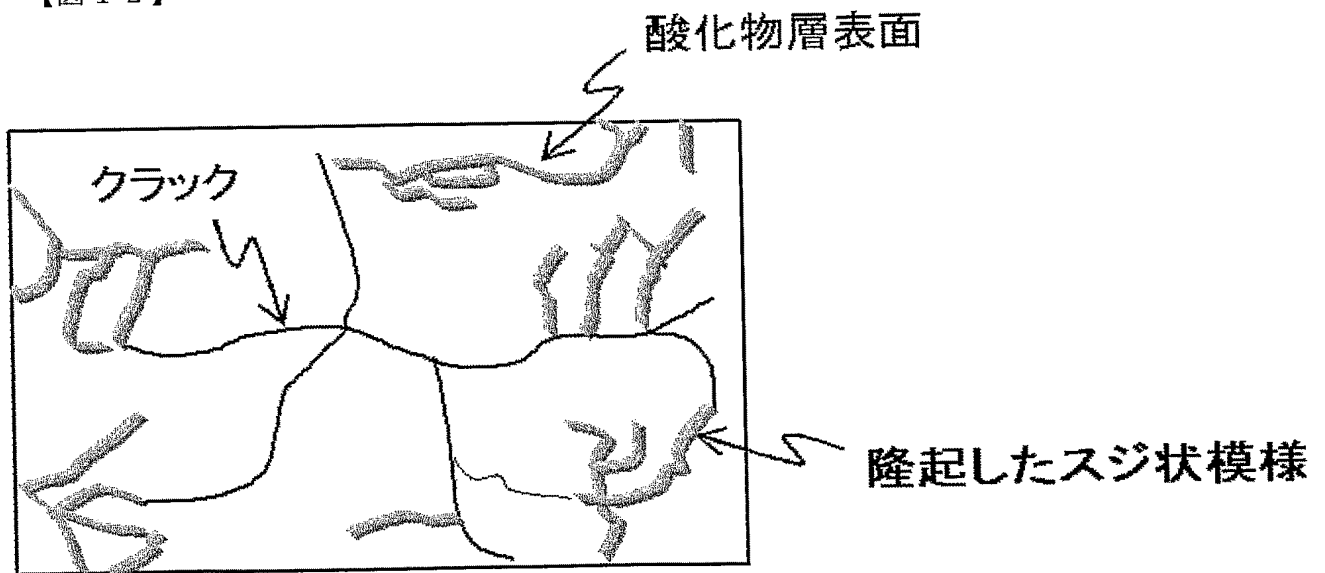
【図 10】



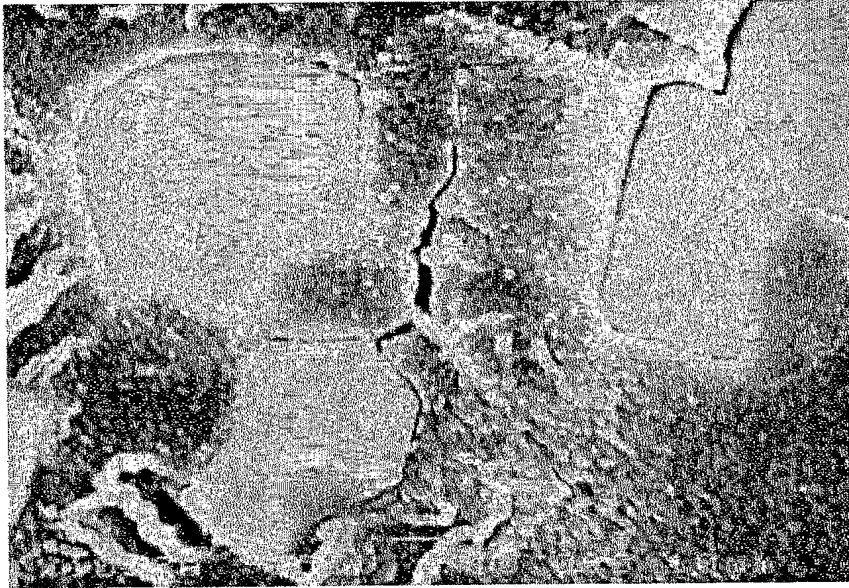
【図 1 1】



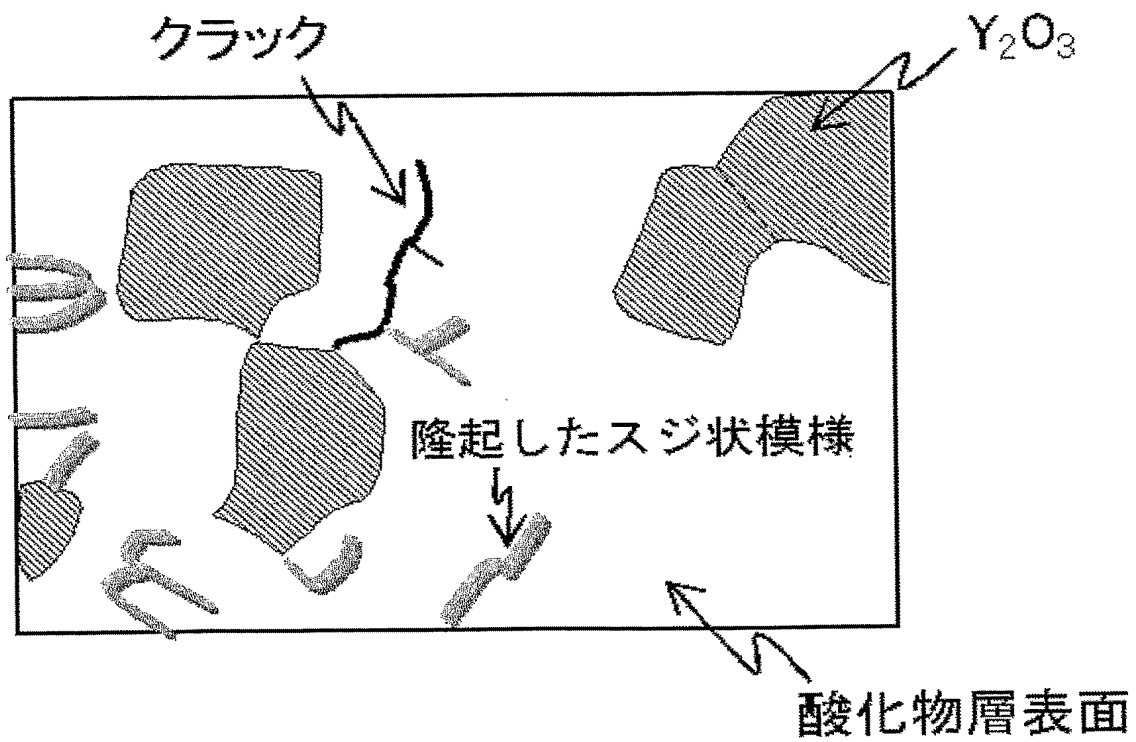
【図 1 2】



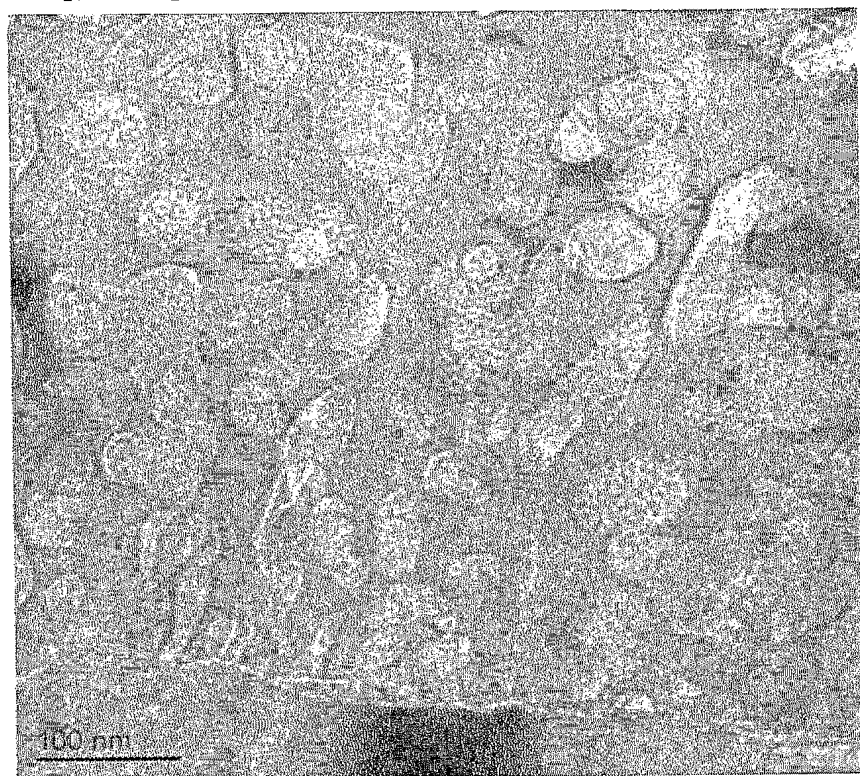
【図 13】



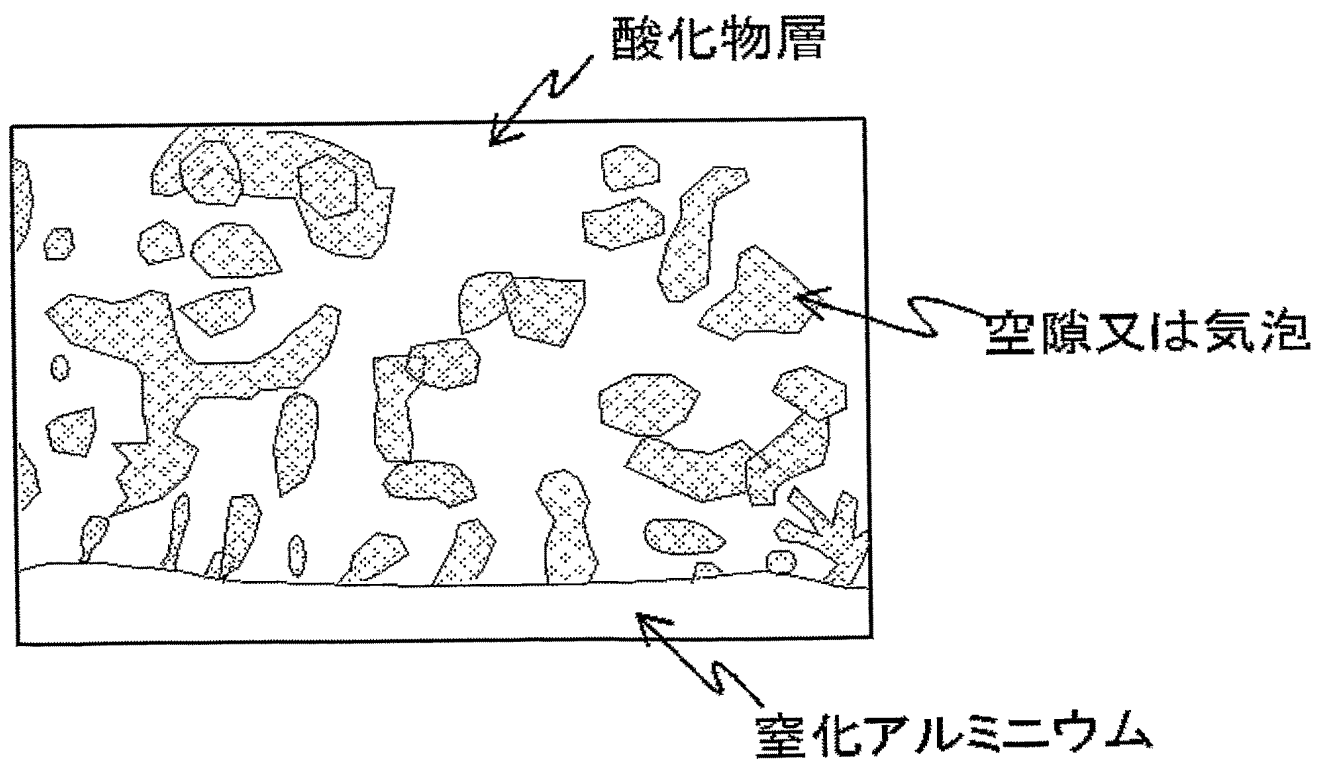
【図 14】



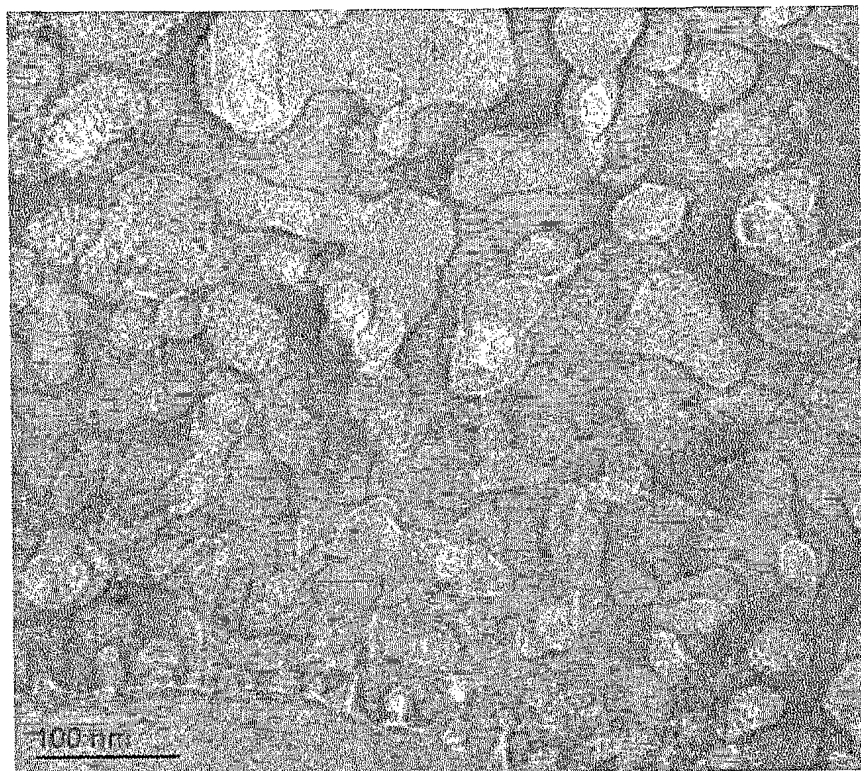
【図 15】



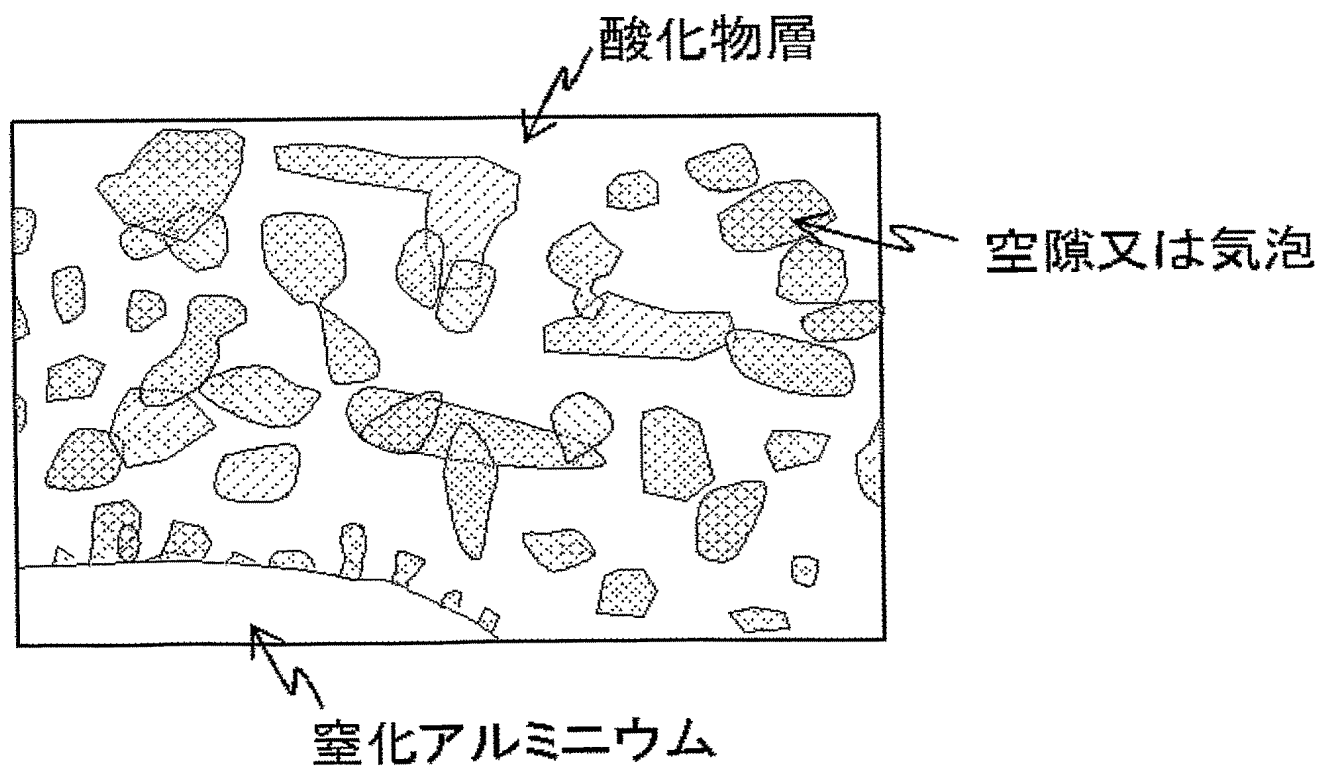
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属層－基板間の密着強度およびその密着耐久性が高い非酸化物セラミックスメタライズ基板を製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 3 0 0 ℃低い温度以上の温度に加熱してから酸素ガスと接触させて非酸化物セラミックス基板の表面を酸化することにより、非酸化物セラミックスの表面に非常に高品位な酸化物層を形成し、その酸化物層上に厚膜法等のメタライズ技術を用いてメタライズ層を形成する。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-034873
受付番号	50400224438
書類名	特許願
担当官	古田島 千恵子 7288
作成日	平成16年 3月24日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成16年 2月12日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県周南市御影町1番1号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ
【特許出願人】	
【識別番号】	899000013
【住所又は居所】	東京都目黒区大岡山2-12-1
【氏名又は名称】	財団法人理工学振興会

特願 2 0 0 4 - 0 3 4 8 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 8 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町 1 番 1 号

氏 名

株式会社トクヤマ

特願 2 0 0 4 - 0 3 4 8 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 8 9 9 0 0 0 0 1 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 9 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

氏 名

財団法人理工学振興会